

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 14 k, 3/10

E2

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

# Offenlegungsschrift 2 237 513

Aktenzeichen: P 22 37 513.9

Anmeldetag: 31 Juli 1972

Offenlegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: —

(33) Land: —

(31) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Vorrichtung zum Nachverbrennen von Abgasen

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Friedrichsfeld GmbH Steinzeug- und Kunststoffwerke, 6800 Mannheim

Vertreter gem. § 16 PatG. —

(72) Als Erfinder benannt: Petanides, Kaisar, Dipl.-Phys., 6806 Vierheim

Rechercheantrag gemäß § 28 a PatG ist gestellt

DT 2 237 513

ORIGINAL INSPECTED

BEST AVAILABLE COPY

© 2.74 409 807/561

770

## DEUTSCHE STEINZEUG- UND KUNSTSTOFFWARENFABRIK

MANNHEIM - FRIEDRICHSFELD

Vorrichtung zum Nachverbrennen von Abgasen

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Nachverbrennen von Abgasen, insbesondere von Automobilabgasen, die auf dem Prinzip der Brennstoffzelle beruht.

Das Auto stellt bekanntlich eine der größten Umweltverschmutzungsquellen dar und ist vor allem in den Großstädten zu einer echten Gefahr für die Gesundheit und das Leben von Mensch und Tier geworden.

Einer der giftigen Bestandteile in den Autoabgasen ist das Kohlenmonoxid CO, das bei unvollständiger Verbrennung von Kohlestoffen entsteht. Kohlenmonoxid hat etwa das spezifische Gewicht der Luft und verbleibt deshalb in der Nähe seines Entstehungsortes. Die Gefährlichkeit dieses sehr giftigen Gases wird noch durch seine Akkumulationsfähigkeit verstärkt, da es keine Minimalgrenzen gibt, nach deren Überschreitung das Gas erst gefährlich wird, sondern auch kleine Mengen können sich im Körper langsam akkumulieren. Eingeatmetes Kohlenmonoxid wird vom Hämoglobin viel stärker absorbiert als Sauerstoff, so daß Erstickungerscheinungen

des Gewebes auftreten. Aus diesen Gründen wird vor allem in der Automobilindustrie versucht, das Kohlenmonoxid dadurch von den Abgasen zu entfernen, daß man es nachverbrennt, wobei man hauptsächlich die katalytische Nachverbrennung anwendet. Diese Art der Abgasreinigung läßt sich kaum den verschiedenen Betriebszuständen eines Motors anpassen; sie muß daher, um stets wirksam zu sein, für den ungünstigsten Betriebszustand dimensioniert, also für den mittleren Betriebszustand überdimensioniert sein.

Die erfindungsgemäße Lösung basiert auf dem Gedanken, die in den Abgasen befindlichen ungesättigten Oxide als Brennstoffmaterial für einen Brennstoffelementprozess zu verwenden. Dabei kommt es weniger auf eine mögliche Energiegewinnung an als auf die Verbrennung des Brennstoffs zu vollständigen Oxiden, obwohl die Ausnutzung dieser Energie durchaus denkbar ist. Im weiteren wird dieser Gedanke erläutert und eine Vorrichtung vorgeschlagen, mit deren Hilfe eine vollständige Nachverbrennung der Abgase möglich wäre.

Es existieren bekanntlich Mischkristalle, die aufgrund ihrer Zusammensetzung eine bemerkenswerte Beweglichkeit eines speziellen Ions im Kristallgitter erlauben, so daß solche sogenannte Festelektrolyte eine selektive Ionenleitung aufweisen. Insbesondere erlauben feste Lösungen von einigen Metalloxiden verschiedener Wertigkeit eine Sauerstoffionenbewegung in ihrem Gitter. Solche Sauerstoffionenleiter werden in der letzten Zeit oft in Brennstoffzellen oder bei elektrochemischen Messungen eingesetzt.

Befinden sich auf beiden Seiten eines Sauerstoffionenleiters Atmosphären mit verschiedenen Sauerstoffgehalten, so entsteht eine zu dem Sauerstoffpartialdruckunterschied proportionale elektromotorische Kraft (EMK), die durch die Nernst'sche Beziehung

$$E = (RT / 4F) \ln (p'_{O_2} / p_{O_2})$$

gegeben wird. Darin sind E die EMK in Volt, R die allgemeine Gaskonstante in Ws/Mol K, T die Temperatur in K, F die Faradaykonstante in As/Mol und  $p'_{O_2}$  und  $p_{O_2}$  die Sauerstoffpartialdrücke in N/m<sup>2</sup>. Diese EMK kann zur Gewinnung eines Stromes verwendet werden, der im Ionenleiter als Sauerstoffionenstrom und im äußerer Kreis als Elektronenstrom fließt. D.h. auf diese Weise findet ein Sauerstofftransport statt, und zwar von der Seite des höheren Sauerstoffgehaltes zur Seite des niedrigeren Sauerstoffgehaltes.

Diesen Effekt kann man nun ausnutzen, um eine Nachverbrennung der Abgase zu vollziehen. Werden z.B. Abgase eines Automobiles durch ein Festelektrolytrohr geleitet, auf dessen Außenseite sich Luft befindet, so entsteht, falls die Abgase ein reduzierendes Gas, z.B. CO enthalten, zwischen den beiden Flächen eine EMK von ca. 1 V, die durch innen und außen angebrachte Elektroden abgegriffen werden kann. Schließt man die Elektroden durch einen elektrischen Leiter kurz, so fließt im System ein Strom, welcher einen Transport von Sauerstoff durch die Rohrwand bewirkt. Es entsteht auf diese Weise eine Brennstoffzelle, die die chemische Energie der Reaktion  $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$  direkt in Strom umwandelt, der seiner-

seits für den Transport des Sauerstoffs verwendet wird. Da das Festelektrolytmaterial einen endlichen Widerstand (mit negativer Charakteristik) besitzt, wird es durch diesen Strom erhitzt und kann gewissermaßen sich selbst auf Temperatur halten. Die zur Zeit bekannten Sauerstoffionenleiter brauchen eine Arbeitstemperatur von einigen hundert Grad Celsius. Aus diesem Grund muß eine zusätzliche Heizung vorgesehen und das Festelektrolytrohr so angebracht werden, daß die Motorwärme zu seiner Heizung ausgenutzt werden kann. Mit Hilfe einer solchen zusätzlichen von der Autobatterie gespeisten Heizung kann bereits beim Anfahren eine vollständige Nachverbrennung der Abgase erzielt werden. Nach Erreichen der Arbeitstemperatur des Festelektrolyt-Bauelements wird nur noch wenig oder kein Strom mehr von der Batterie gebraucht. Die Heizung selbst wird durch eine Heizwicklung realisiert, die das Rohr umschließt oder innerhalb des Rohres entlang seiner Achse verläuft, wobei die zweite Konstruktion sich durch minimale Wärmeverluste auszeichnet. Die Anschlüsse der Heizwicklung werden in diesem Fall als von den Elektroden isolierte Metallstifte durch den Mantel des Festelektrolytrohres geführt und mit ihm nach bekanntem Verfahren vakuumdicht verlötet. Solche metallischen Stifte können auch zur elektrischen Kontaktierung der Elektroden miteinander dienen.

Zur Erläuterung der Erfindung dient die Figur 1. In der Figur wird die zusätzliche Heizung nicht gezeigt. Es bedeutet 1 das Festelektrolytrohr, 2 eine mit Durchbrüchen versehene metallische Ummantelung um die mechanische Festigkeit des Festelektrolytrohres zu erhöhen.

Die Ummantelung 2 dient nur als mechanische Stütze und kann auch aus einem porösen Keramikmaterial bestehen. An den Stellen, in denen keine Porosität erwünscht ist, wird das Material mit einer undurchlässigen Glasur- schicht überzogen. 3 bedeutet das durchströmende Gas, 4 die Innenelektrode und 5 die Außenelektrode. Die sauerstoffdurchlässigen Elektroden werden als Metallisierungsschichten nach bekanntem Verfahren angebracht. Es existieren außerdem einige keramische Werkstoffe oder Cermets, die als Elektroden in Frage kommen. Um die Kontaktsfläche auf der Innenseite zu vergrößern, ist es vorteilhaft, die Innenfläche entsprechend zu gestalten. In einer anderen Ausführungsform dieser Nachverbrennungsvorrichtung wird das Innere des Festelektrolytrohres mit Festelektrolytstücken gefüllt. Die Größe und Gestalt der Festelektrolytteile im Innern kann den strömungs- technischen Anforderungen angepaßt werden. Die Ober- fläche dieser Teile wird ganz oder teilweise mit Elek- trodenmaterial metallisiert bzw. überzogen.

In der Figur 1 sind die Innenelektrode 4 und Außenelek- trode 5 in sich kurzgeschlossen, d.h. sie sind als eine einheitliche Metallisierungsschicht auf den Festelektro- lyten aufgebracht. Das Festelektrolytrohr und die Um- mantelung 2 sind gasdicht miteinander verlötet.

Figur 2 zeigt eine weitere Ausgestaltung des Erfindungs- gedankens. In ihr ist die Außenlektrode in die Teile 5 und 6 und die Ummantelung in die Teile 2 und 7 unter- teilt. Die Teile 6 und 7 der Vorrichtung können wie die vorderen Teile 5 und 2 mit Hilfe des Schalters 10 durch einfaches Kurzschließen angeschlossen werden, wo-durch elektrisch der gleiche Zustand wie bei der Anordnung

gemäß Figur 1 hergestellt ist. Mit Hilfe der elektrisch abgetrennten Teile 6 und 7 in der Anordnung nach Fig. 2 können aber darüber hinaus zwei weitere Funktionen ausgeführt werden :

- a) Messen des Sauerstoffgehaltes in diesem Teil des Rohres (Schalter 10 in Stellung 13)
- b) Zusätzliche Verbrennung durch Anlegen einer Gleichspannung (Minus-Pol auf der Luftseite) an das Festelektrolytrohr (Schalter 10 in Stellung 12). Durch die angelegte Spannung wird ein Sauerstofffluß aus der Luft in das Innere des Rohres erzwungen.

Teile des Festelektrolytrohres 1, die unter den in Fig. 2 mit 2 und 7 bezeichneten Teilen liegen, können auch als getrennte Festelektrolytrohre betrachtet werden. Je nach Bedarf werden mehrere solche Rohre strömungstechnisch (oder/und elektrisch) nebeneinander oder nacheinander geschaltet. In der Fig. 2 bedeuten weiterhin 8 und 9 zwei elektrochemische Sensoren. Die Luftelektroden der beiden Sensoren sind auf der Außenseite des Festelektrolytrohres befestigt und sind von der umgebenden Metallisierungsschicht abgetrennt. Bei Vorhandensein eines reduzierenden Gases im Inneren des Festelektrolytrohres entsteht an den Anschlußklemmen 15 des Sensors 8 eine Spannung von etwa 1 V. Diese Angabe hat qualitativen Charakter und sagt nichts aus über die genauen Verhältnisse im Rohr. Der Sensor 9 ist am Ausgang des Festelektrolyt- rohres angebracht(also nach der Nachverbrennung) und kann dazu dienen quantitativ den Sauerstoffgehalt der Abgase, die das Rohr verlassen, zu ermitteln.

409807/0561

Die EMK einer dieser beiden Sensoren kann zur Regelung des Brennstoff-Luft-Gemisches im Motor in Anordnungen, wie sie z.B. in der Anmeldung P 22 23 585.4 beschrieben sind, verwendet werden. Außerdem kann die an den Klemmen 16 des Sensors 9 abgegriffene EMK nach entsprechender elektronischer Verarbeitung zur Regelung der angelegten Gleichspannung der Stromquelle 14 (Fig. 2) dienen.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch aus Argon und CO wurde durch ein Rohr aus stabilisiertem  $ZrO_2$ , das auf  $800^\circ C$  geheizt wurde, geleitet. Um die EMK messen zu können, waren die Elektroden nicht kurzgeschlossen. Das Mischverhältnis CO/Argon wurde zwischen 0 und 1:5 variiert. Solange CO im Gemisch vorhanden war, wurde eine EMK von ca. 970 mV gemessen, die bei allzu kleinen Mischungsverhältnissen etwas abnahm. Bei einer kontaktierten Fläche von ca.  $5 \text{ cm}^2$  wurde beim Kurzschließen der Elektroden ein Strom von ca. 800 mA registriert, d.h. der innere Widerstand des Festelektrolytmaterials betrug etwa  $1,2 \Omega$ . Eine Erhöhung der Temperatur auf  $1000^\circ C$  hatte eine Verdreifachung des Stromes zur Folge.

Beispiel 2

Ein Teil der Abgase eines Automobils (Typ FIAT 124, Baujahr 1969) wurden durch eine Pumpe angesaugt und durch die gleiche Anordnung wie in Beispiel 1 geleitet. Es ergaben sich wieder die gleichen EMK- und Stromwerte wie in Beispiel 1.

Diese Beispiele machen deutlich, daß bei Vorhandensein von CO in den Abgasen mit Hilfe dieser Anordnung eine EMK von etwa 1 V zur Verfügung steht, die durch richtige Dimensionierung der Vorrichtung ein Nachverbrennen des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid ermöglicht. Es sind bereits Techniken bekannt, wie man dünne Festelektrolyt-Schichten auf poröses Trägermaterial aufzubringen hat, um eine mechanisch stabile und elektrisch gut leitende Konstruktion zu erhalten.

## PATENTANSPRÜCHE

- 1.) Vorrichtung zum Nachverbrennen von Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgase durch ein mit Elektroden versehenes Rohr oder System von Rohren eines sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten geleitet werden und dort in einem brennstoffzellenähnlichen Prozess nachverbrannt werden.
- 2.) Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden auf der Innenseite mit denen auf der Außenseite kurzgeschlossen werden.
- 3.) Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß zum mindesten zwischen einen Teil der Elektroden auf der Außenfläche und einen auf der Innenfläche eine elektrische Gleichspannung angelegt wird, wobei der negative Pol an die der Luft zugekehrten Elektrode (Außenelektrode) angeschlossen wird.
- 4.) Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Festelektrolyten als Sensor für den Sauerstoffpartialdruck des Abgases eingerichtet wird und die vom Sensor gelieferte EMK zum Steuern der an die Elektroden angelegten Spannung dient.

- 10 -

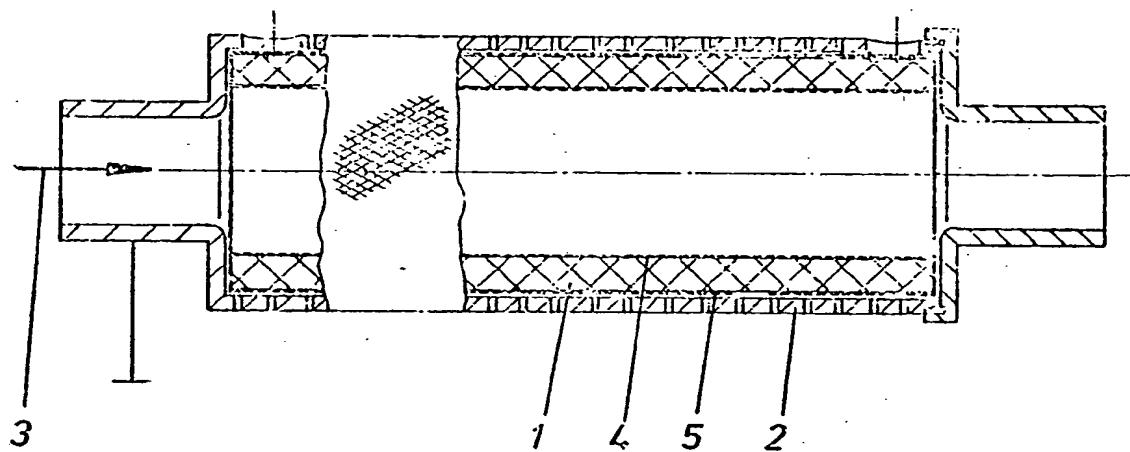
5.) Vorrichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das festelektrolytische Rohr oder die Rohre von einer Heizvorrichtung auf die Betriebstemperatur erwärmt wird bzw. werden.

409807/0561

44  
Leerseite

2237513

- 13 -



14k 3-10 AT: 31.07.72 OT: 14.02.74

Fig. 1

409807/056 f

2237513

12.

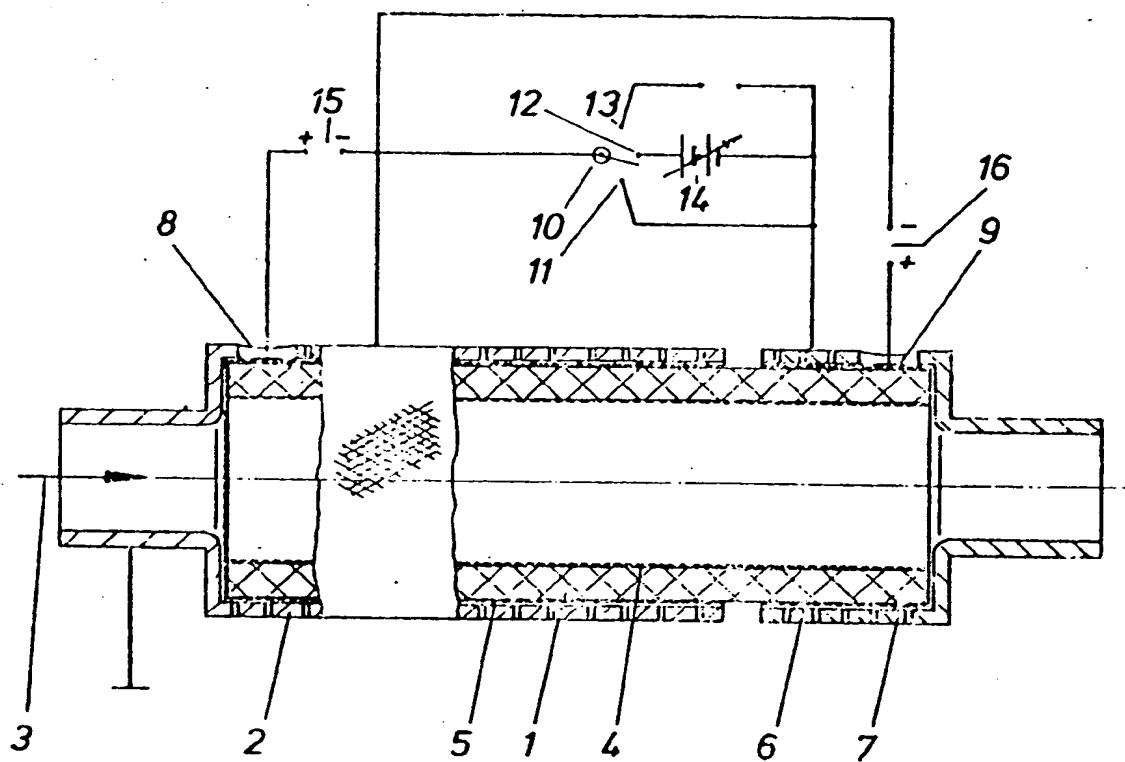


Fig. 2

409807/0561

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ~~FADED TEXT OR DRAWING~~**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**